

154634

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una Patente de Invención en España por "UN NUEVO PERFECCIONAMIENTO DE LA FABRICACION DE LA VISCOSA".

-O-O-O-O-O-O-O-O-

A nombre de: STE. ANONYME CARBONISATION ET CHARBONS ACTIFS.

Residente en: AUX EN BUGEY (Ain). Francia.

Nacionalidad: FRANCESA.

(S. 81/41. A.V. 3.076).

MALE REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



Es sabido que en la fabricación de la rayonne por el procedimiento de la viscosa se pierde sulfuro de carbono.

- 5.- Cuando la recuperación de este último se realiza en presencia de aire, se tropieza con cierto número de dificultades, encontrándose especialmente, por razones de seguridad, en la necesidad de disminuir el contenido de la mezcla aire-sulfuro de carbono por debajo del límite peligroso de explosión. En el caso particular de la recuperación del sulfuro de carbono por adsorción por los adsorbentes sólidos, y a consecuencia del hecho que en la fabricación de la rayonne hay que contar siempre con la presencia de cantidades variables de hidrógeno sulfurado, este último tiene que ser eliminado antes de pasar la mezcla gaseosa sobre el adsorbente sólido, por ejemplo carbon activo, ya que de otro modo el adsorbente se ensucia rápidamente por el hecho de que se deposita azufre en sus poros.
- 10.- Según la presente invención, que se refiere a la recuperación del sulfuro de carbono por condensación por el frío y la absorción por los líquidos, o adsorción por los sólidos y más particularmente mediante carbón activo, se evitan los inconvenientes anteriormente expuestos, trabajando en un circuito cerrado de gas inerte, preferiblemente nitrógeno.
- 15.- Esta manera de trabajar permite mantener muy elevado el contenido de sulfuro de carbono y hacer superflua la eliminación previa del hidrógeno sulfurado, antes de la recuperación del sulfuro de carbono, permitiendo recuperar separadamente el sulfuro de carbono y el hidrógeno sulfurado, este último en su forma típica, o bien en forma de azufre o de un sulfuro metálico.
- 20.- La ventaja que resulta del aumento de la concentración consiste en el hecho de que las condiciones de la recuperación y su rendimiento son mejorados en los procedimientos basados en la concentración por el frío y por la absorción por los líquidos.
- 25.- En el caso más particular de la adsorción por los adsorbentes líquidos, la humedad del adsorbente que entorpece considerablemente la fijación del sulfuro de carbono contenido en pequeña cantidad en una mezcla gaseosa, no influye más que de manera poco sensible cuando el contenido de sulfuro
- 30.-
- 35.-



40.-

de carbono supera la concentración de las mezclas explosivas.

Trabajando según la presente invención, en circuito cerrado de gas inerte, se puede, pues, efectuar sin inconvenientes la recuperación por los adsorbentes sólidos con mezclas gaseosas, saturadas de agua.

45.-

En la realización de la invención, representada esquemáticamente, a título de ejemplo no limitativo, en los dibujos adjuntos, se ha elegido como modo de ejecución la recuperación del sulfuro de carbono mediante carbon activo, y la recuperación del hidrógeno sulfurado mediante una torre de lavado.

50.-

En este caso, el lavado puede efectuarse sea con agua, sea, mas ventajosamente, con soluciones alcalinas que permitan recuperar, por ejemplo, sulfuro de sodio.

55.-

Naturalmente se puede sustituir la recuperación por carbón activo por todo otro sistema conocido: gel de sílice o absorción por los líquidos o condensación por el frío. Asimismo se puede sustituir la torre de lavado del hidrógeno sulfurado por todo otro medio conocido, como, por ejemplo, por transformación del hidrógeno sulfurado en azufre; en este caso se emplea, por ejemplo, un horno de combustión parcial añadiendo al gas inerte la cantidad precisa suficiente de oxígeno para transformar, preferiblemente en presencia de un catalizador apropiado, el hidrógeno sulfurado en azufre, pudiéndose últimamente volver a utilizar este azufre para la fabricación del sulfuro de carbono.

60.-

En el caso particular representado en la Fig. 1. de los dibujos adjuntos, se trabaja con una instalación de carbón activo de tres dispositivos de adsorción.

70.-

El hilo en formación es hecho pasar por una cuba C. llamada de remojo en la cual se produce una descomposición del xantogenato, con liberación del sulfuro de carbono más o menos impuro, por la presencia de hidrógeno sulfurado.

75.-

La cuba de remojo C. es supuesta provista de una campana g de junta hidráulica para acumular debajo de dicha campana la casi totalidad del sulfuro de carbono desarrollado.

Esta campana g, comunica con un primer circuito cerrado, de gas inerte a través de una compuerta de regulación y.

Este primer circuito cerrado comprende:

-Un ventilador. V₁

80.-

-Una batería de enfriamiento. B_r



-Una serie de tres dispositivos de adsorción AI, AII, AIII, que contienen carbón activo y que funcionan alternativa y sucesivamente en adsorción, eliminación, destilación, y secado-enfriamiento, para la eliminación del sulfuro de carbono,

85.-

-Una torre de lavado T. del hidrógeno sulfurado, así como un gasómetro tampón G. que comunica con el punto de salida del circuito, más abajo de la compuerta Y.

90.-

Este circuito conduce a los dispositivos de adsorción AI, AII, y AIII, una mezcla de sulfuro de carbono, de hidrógeno sulfurado y de gas inerte, como el nitrógeno, introducida a la puesta en funcionamiento, o en compensación de las pérdidas eventuales, por ejemplo, en el Gasómetro G. o en la cuba de remojo. C.

95.-

A la salida de los dispositivos de adsorción y hasta la torre de lavado T. hay una mezcla de gas inerte y de hidrógeno sulfurado y desde dicha torre de lavado hasta la salida de la campana hay únicamente gas inerte, como se explicará a continuación.

100.-

La batería de enfriamiento B₂ es útil a consecuencia del hecho de que, en la cuba de remojo C. se trabaja a temperaturas superiores a 70. u 80°.

105.-

Mediante esta batería de enfriamiento se hace bajar la temperatura de los gases para enviar a los dispositivos de adsorción y se elimina el máximo de agua condensable que se puede, útilmente, hacer volver a la cuba de remojo C. para mantener constante en esta cuba, el volumen del baño.

110.-

En los dispositivos de adsorción la mezcla pasa de abajo arriba, y sale enteramente depurada del sulfuro de carbono.

115.-

La mezcla restante -gas inerte e hidrógeno sulfurado- es enviada a una torre de lavado T. o a todo otro dispositivo que asegure una eliminación prácticamente completa del hidrógeno sulfurado, pero que, a pesar de ello, permita volver a emplear el gas inerte (Por otra parte, es indispensable eliminar el hidrógeno sulfurado si se quiere impedir su enriquecimiento continuo en el circuito cerrado).

120.-

El segundo circuito cerrado de gas inerte está destinado para la regeneración del carbón activo contenido en los dispositivos de adsorción AI, AII, AIII,. De manera conocida, la recuperación de los disolventes volátiles por el carbón acti-



125.- vo precisa, después de la adsorción, es decir, después de la fijación del disolvente del carbón, una extracción de dicho disolvente del carbón, mediante vapor de agua. Estando caliente y húmedo, después de esta operación, el carbón depurado tiene que ser secado y luego enfriado antes de ser devuelto a la adsorción.

130.- Es para efectuar este secado y enfriamiento en un medio inerte que se ha previsto el segundo circuito cerrado, que deriva el gas inerte del gasómetro G. mediante un ventilador V₂, haciéndose pasar este gas, durante el período del secado, a través de una batería de calentamiento B₂ mediante dicho ventilador (batería que es puesta fuera de circuito por medio de una válvula, durante el período de enfriamiento del carbón), y llegando luego a los dispositivos de adsorción AI, AII, AIII, que atraviesa de arriba abajo para volver, por fin al gasómetro G.

135.- Este segundo circuito tiene la ventaja de efectuar el secado enfriamiento con gas inerte, sin impurezas ni sulfuro de carbono ni de hidrógeno sulfurado.

140.- Gracias a la circulación del gas de secado de arriba a abajo en los dispositivos de adsorción, el carbón, demasiado húmedo, puede abandonar por goteo, cierta cantidad de agua que habría que evaporar totalmente si el circuito se hiciera en sentido inverso a través de los dispositivos de adsorción.

145.- Se podrá, sin rebasar los límites de la invención, emplear un solo circuito de gas y provocar el secado enfriamiento por ejemplo por los gases simplemente depurados de sulfuro de carbono. En este caso, el dispositivo de adsorción en fase de secado enfriamiento será puesto en serie con el dispositivo de adsorción en fase de adsorción.

150.- Durante la fase de depuración del carbón se introduce en el dispositivo de adsorción por el conducto g, vapor que atraviesa el carbón de arriba abajo.

155.- La mezcla de vapor de agua y de vapor de sulfuro de carbono es conducida a un condensador D. provisto de un conducto para la vuelta de los productos incondensables en el circuito de gas inerte y de conductos para la evacuación del agua condensada y del sulfuro de carbono recuperado.

160.- Naturalmente para rebasar los límites de la invención no basta modificar la situación de los diferentes aparatos en

154634



165.- uno u otro de los circuitos, la disposición del circuito o circuitos cerrados, el punto de introducción del gas inerte en el circuito o circuitos a la puesta en funcionamiento o en compensación de las pérdidas eventuales, o sustituir ciertos elementos del circuito por equivalentes técnicos.

Se consideran equivalentes técnicos, según la presente invención, como resulta de lo anterior:

170.- 1. La sustitución de la torre de lavado por todo otro sistema de extracción del hidrógeno sulfurado en forma de sulfuro alcalino u otro de azufre o derivados cualesquiera del azufre.

175.- 2. El tratamiento con carbón activo o todo otro género adsorbente sólido o líquido o por liquefacción por condensación.

3. La sustitución del nitrógeno por otro gas inerte.

4. La elección de aparatos distintos para la separación, sea del sulfuro de carbono, sea del hidrógeno sulfurado.

180.- En la recuperación del hidrógeno sulfurado mediante una torre de lavado como se prevé anteriormente pueden presentarse varios casos, entre los cuales :

1) No se trata de valorizar el hidrógeno sulfurado; basta entonces lavar los gases con agua y tirar las aguas sulfuradas.

185.- 2) Se desea recuperar el hidrógeno en forma de sulfuros neutros o ácidos (preferiblemente sulfuro de sodio como se indica anteriormente).-

3) Se valoriza el hidrógeno sulfurado bajo otra forma.

190.- Se ha considerado, en el segundo caso anteriormente citado una solución que no se limita a la utilización de la sosa cáustica elegida en la exposición siguiente a título de ejemplo, sino que se aplica también al empleo de potasa cáustica o de solución cáustica de alcalino-térreos u otros.

195.- La torre de lavado es alimentada con una solución acuosa de sosa cáustica; se recoge, sea sulfuro de sodio neutro, según la reacción $H^2S + 2Na_2S = 2H^2O$ o sulfuro ácido según la reacción $H^2S + NaOH = NaHS + H^2O$ o $Na^2S + H^2S = 2NaHS$.

200.- Si los sulfuros así producidos no son consumidos en el mismo lugar o tienen que ser almacenados interesa producir sean sales sólidas, sean soluciones lo más concentradas posible.

154624



205.- Cuando se alimenta la columna o torre de lavado con soluciones de sosa cáustica fuertemente diluidas se recogen a unas soluciones de sulfuro demasiado poco concentradas para poder provocar una cristalización por simple enfriamiento; por el contrario, si se realiza la alimentación con soluciones de sosa muy concentradas, la cristalización del sulfuro neutro se produce ya en la misma columna y puede provocar un mal funcionamiento y hasta obstrucciones.

210.- Como a su entrada en la torre de lavado los gases tienen generalmente una temperatura comprendida entre 30 y 50° C., sería poco económico lavarlos a una temperatura notablemente superior o inferior a estos límites. Ahora bien el máximo de solubilidad del sulfuro de sodio neutro en el agua es, contado en sulfuro anhidro, de 290 gr./l. a 50°, de 260 gr./l. a 40°, de 225 a 230 gr./l. a 30°, de 195 gr./l. a 20° y de 180 gr./l. a 15°.

215.- Suponiendo que se haya alcanzado, a la temperatura de funcionamiento de la columna, el máximo de solubilidad, un enfriamiento de 10° no permite que la cristalización de 30 gr./l. aproximadamente, correspondiente a 90 gr./l. de sal de 9 moléculas de agua, es decir un décimo solamente del contenido de saturación a 50° C.

220.- Sin embargo, si en lugar de no hacer intervenir más que la diferencia de solubilidad por enfriamiento, se sala por adición de sosa cáustica el sulfuro de sodio, se aumenta considerablemente la separación del sulfuro cristalizado, para separar por simple aireación.

225.- En la Fig. 2. de los dibujos adjuntos se ha representado la solubilidad del sulfuro de sodio en función de la temperatura (50,40,30,20, y 15°) y en función del contenido de sosa cáustica libre (de 0. a 400 gr./l.). Cualquiera que sea la temperatura el efecto de la salazón es considerable aún con débiles contenidos de sosa cáustica libre.

230.- Si, a título de ejemplo, se efectúa una salazón con 200 gr./l. de sosa libre de una solución que sale saturada de sulfuro neutro a 40° de la columna, esta solución contiene a la salida de la columna 260 gr./l. de sulfuro contado anhidro que corresponde a más de 780 gr./l. de sal de 9 moléculas de agua. En presencia de 200 gr./l. de sosa libre, la solubilidad cae a 15° C. a 60 gr./l. de sal anhidra, es decir aproximadamente 180 gr./l. de sal de 9 moléculas de

235.-

240.-



154634

agua. Son pues 600 gr./l. de sal de 9 moléculas de agua mientras que el mismo enfriamiento de la solución salada por 100 gr./l. de sosa libre produce una cristalización de 300 gr./l. de la misma sal de 9 moléculas de agua.

245.-

La salazón provoca una notable elevación de temperatura de la mezcla, por lo cual un enfriamiento es indispensable, pero si para mantener constante la temperatura de las aguas que vuelven a la columna no se enfría, después de salazón, más que a la temperatura inicial, se provoca sin embargo una cristalización de 200 gr./l. por salazón con 100 gr./l. de sosa libre o 350 gr./l. por salazón con 200 gr./l. de sosa libre.

250.-

Sobre la cristalización por enfriamiento la salazón posee, además, la ventaja técnica, frecuentemente muy apreciable, de una cristalización instantánea; además la notable elevación de temperatura provocada por la salazón acompañada de cristalización, mejora el cambio de temperatura.

255.-

Sin embargo, la invención no se limita a las solas ventajas debidas a la salazón por el alcalí cáustico libre. En efecto se ha comprobado que una solución de sulfuro neutro depura los gases de su hidrógeno sulfurado de manera muy satisfactoria hasta que prácticamente la totalidad del sulfuro neutro sea transformada en sulfuro ácido. Para ello basta que la solución conserve su alcalinidad a la fenoltaleína.

260.-

De la combinación del empleo de la solución hasta la formación de la sal ácida con la salazón con sosa libre resulta un nuevo e importante aumento en la cantidad de sulfuro recuperable por unidad de volumen de solución restada del circuito de la columna de lavado.

265.-

Si, a título de ejemplo, se supone que la columna que funciona a 40° C. sea alimentada con el desagüe de un secado a 15% de una salazón de 200 gr./l. de sosa libre, este desagüe contiene además de los 200 gr./l. de sosa libre 180 gr./l. de sulfuro neutro de nueve moléculas de agua correspondientes a 60 gr./l. de sulfuro contado anhidro. Después de la transformación de la sosa en sulfuro se alcanza el límite de solubilidad que es de 260 gr./l. (anhidro), y el sulfuro sigue absorbiendo hidrógeno sulfurado hasta su transformación prácticamente total en sal ácida (siendo más soluble el sulfuro

270.-

275.-

280.-



ácido que el sulfuro neutro no hay peligro de cristalización) la neutralización de la sal exige según $\text{NaHS} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ es decir un equivalente de sosa de 260 gr./l.; se necesitan además 200 gr./l. de sosa libre para la salazón, es decir 460 gr./l. de sosa cáustica.

285.- Después de enfriar a 15° se recogen por secado 520-60 gr./l. de sal anhidra en forma de 1.500 gr. aproximadamente de sal

de 9 moléculas de agua que retienen en su superficie del 8 al 10 % de agua madre. Con la sal se han, pues, eliminado 1.050 gr. aproximadamente de agua que se añade ventajosamente

290.- al mismo tiempo que la sosa. En la práctica se efectúa en la neutralización y la salazón mediante adición de 460 gr. de sosa en 1.050 gr. de agua, es decir una solución de sosa cáustica saturada a temperatura ordinaria. Después del seca-

295.- do se dispone de un volumen invariado de desagüe que basta calentar a 40° para alimentar la columna y evitar todo riesgo de cristalización.

300.- Gracias a la combinación del empleo hasta la formación de la sal ácida con la salazón, para una columna que funciona a 40° temperatura normal de los gases, no se hacen volver en fabricación más que soluciones saturadas (a temperatura ordinaria) de sosa cáustica y se recoge por simple secado de solución, salada y enfriada pero no concentrada por evaporación, 1300 a 1500 gr. de sal de 9 moléculas de agua por litro de solución tomada en la base de la columna.

305.- Si no se dispone de medios de calentamiento del desagüe hay que conformarse con enfriar previa neutralización-salazón a la temperatura de funcionamiento de la columna. Si se elige, a título de ejemplo una columna que trabaja a 30° y una salazón con 100 gr./l. de sosa libre, se dispondrá en principio de una solución que contendrá, además de los 100 gr./l. de sosa libre, de 155 a 160 gr./l. de sulfuro neutro anhidro.

310.- Después de una transformación prácticamente total en sal ácida de los 255 a 260 gr./l. de sal neutra, formados entretanto hay que añadir, para la neutralización y la salazón, es decir

315.- para volver al desagüe inicial 360 gr. de sosa cáustica. El secado produce cerca de 1200 gr. de sal de 9. mol. de agua que contienen del 8 al 10 % de su peso de agua madre. La eliminación de agua corresponde a casi 800 gr., de modo que aun en estas condiciones modificadas la aportación de sosa se efectúa en forma de solución saturada de temperatura ordinaria.

320.-



325.-

Para impedir que la utilización de una sosa industrial acumule constantemente las impurezas en el desagüe y contamine por fin el sulfuro cristalizado, se trabaja con una solución ligeramente más débil, y periódicamente, o de manera continua se extraen aguas madres, saladas o no. Se evita así toda cristalización de las impurezas. Generalmente no es necesario y ni siquiera útil filtrar la solución de la sal ácida que sale de la columna antes de neutralizar y salar para obtener un sulfuro neutro perfectamente blanco y técnicamente puro.

330.-

Si, en la eliminación del hidrógeno sulfurado, se prefiere recoger sulfuro ácido, se reduce correspondientemente el consumo de sosa cáustica y se evita el secado. Para determinar la concentración más elevada posible de la sosa de alimentación con relación a la temperatura de funcionamiento de la columna con el fin de recoger soluciones de sal ácida con

335.-

centradas en máximo grado sin correr riesgo de cristalizaciones en la columna, se consultará la Fig. 2 en los dibujos. En la misma se encuentran las expresiones siguientes expresadas en gr./l. de sosa cáustica :

340.-

170-175 gr./l. para 15%; 190 gr./l. para 20%; 225 gr./l. para 30%; 260 gr./l. para 40%; 295 gr./l. para 50%. Toda superación de estos límites para la alimentación o toda baja de temperatura en la columna corre el riesgo de provocar perturbaciones por cristalización.

345.-

La invención no se limita a la obtención de sulfuros neutros alcalinos, o alcalino-térreos procedentes de un lavado de mezcla gaseosa que contenga hidrógeno sulfurado y obtenidos por salazón cáustica, sino que también se extiende a la combinación del lavado llevado hasta la formación de las sales ácidas seguido o no de una neutralización, de una salazón y de un secado ; asimismo comprende la alimentación racional de las columnas con el fin de obtener soluciones lo

350.-

concentradas posible, sin riesgo de cristalización intermedia. Sobre decir que no basta efectuar el lavado de los gases a temperaturas superiores a 50° ni inferiores a 15° o modificar las condiciones de neutralización, salazón o secado,

355.-

o cambiar las mezclas gaseosas para tratar para rebasar los límites de la invención.



154.689

154.334



§ N O T A §

- 360.- La Patente de Invención que se solicita, por veinte años, en España, consiste en un perfeccionamiento en la fabricación de la viscosa que concierne la recuperación del sulfuro de carbono por condensación por el frío, la absorción por los líquidos o adsorción por los sólidos, y más especialmente mediante carbon activo fuera fuera de los aparatos de coagulación, caracterizados por los puntos siguientes tomados en conjunto o separadamente:
- 365.- 1.- La recuperación del sulfuro de carbono se efectúa en un circuito cerrado de gas inerte, preferiblemente de nitrógeno.
- 370.- 2.- A título de ejemplo de realización, una instalación que comprende tres dispositivos de adsorción, llenos de adsorbente sólido, en la cual la cuba de remojo lleva superiormente una campana que comunica a su salida con un primer circuito cerrado de gas inerte, propio para la recuperación del sulfuro de carbono, que comprende un ventilador, una batería de enfriamiento, los tres dispositivos de adsorción anteriormente mencionados - que funcionan alternativamente en adsorción, eliminación-destilación y secado enfriamiento - una torre de lavado e dispositivo análogo, así como un gasómetro también desde el cual el gas inerte vuelve a la salida de la campana de la cuba, y un segundo circuito cerrado de gas inerte, propio para la regeneración del adsorbente sólido, tomándose el mencionado gas inerte del gasómetro mediante un ventilador, pasando por una batería de calentamiento durante el período del secado del carbón activo (estando puesta fuera de circuito la batería durante el período de enfriamiento del carbón activo) y atravesando luego los dispositivos de adsorción para volver por fin al gasómetro.
- 375.- 3.- Otro ejemplo de realización de la invención en el cual un sólo circuito asegura la recuperación del sulfuro de carbono y la regeneración del carbón activo, estando dispuesto en serie el dispositivo de adsorción en fase de secado-enfriamiento con el dispositivo de adsorción en fase de adsorción.
- 380.- 4.- La eliminación del hidrógeno sulfurado de los gases residuales de recuperación del sulfuro de carbono queda asegurada mediante lavado con soluciones alcalinas con los medios
- 385.-
- 390.-
- 395.-



expuestos a continuación empleados conjunta o separadamente:
-transformación directa del hidrógeno sulfurado en sulfuro neutro separado mediante salazón y secado;

400.-

-pase intermedio por el sulfuro ácido seguido de su transformación en sal neutra y luego salazón y secado;

Simple producción de soluciones de sulfuros ácidos.

405.-

5.- Variantes en las cuales la torre de lavado prevista en los modos de realización de las reivindicaciones 2- 3- 4- está sustituida por todo otro sistema de extracción de sulfuro sulfurado, en forma de sulfuro alcalino u otro, de azufre o de derivados cualesquiera del azufre.

410.-

6.- Variantes en las cuales el tratamiento con carbón activo u otros adsorbentes sólidos o líquidos cualesquiera se encuentra sustituido por la lixiviación por condensación.

7.- "UN NUEVO PROCEDIMIENTO DE LA FABRICACIÓN DE LA VISCOSA" todo tal y como se reivindica en la presente Memoria que consta de dieciséis líneas y a título de ejemplo se representa en los adjuntos dibujos.

Madrid a 16 de Octubre de 1941.

P. A.

PARA REPRODUCCIÓN
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

154.634
154634

S. I. CONDENSATION AND SEPARATION APPARATUS

FIG. 1.

154634

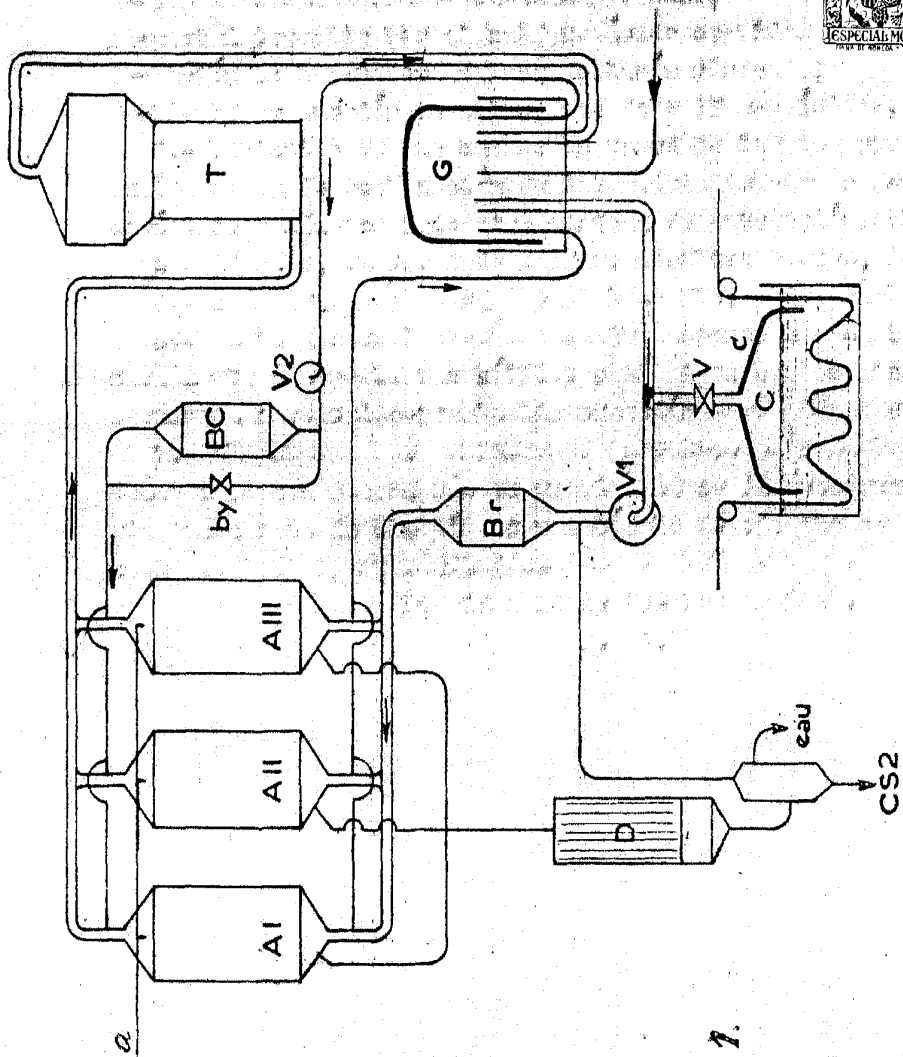


FIG. 1.

10 de Octubre de 1951.

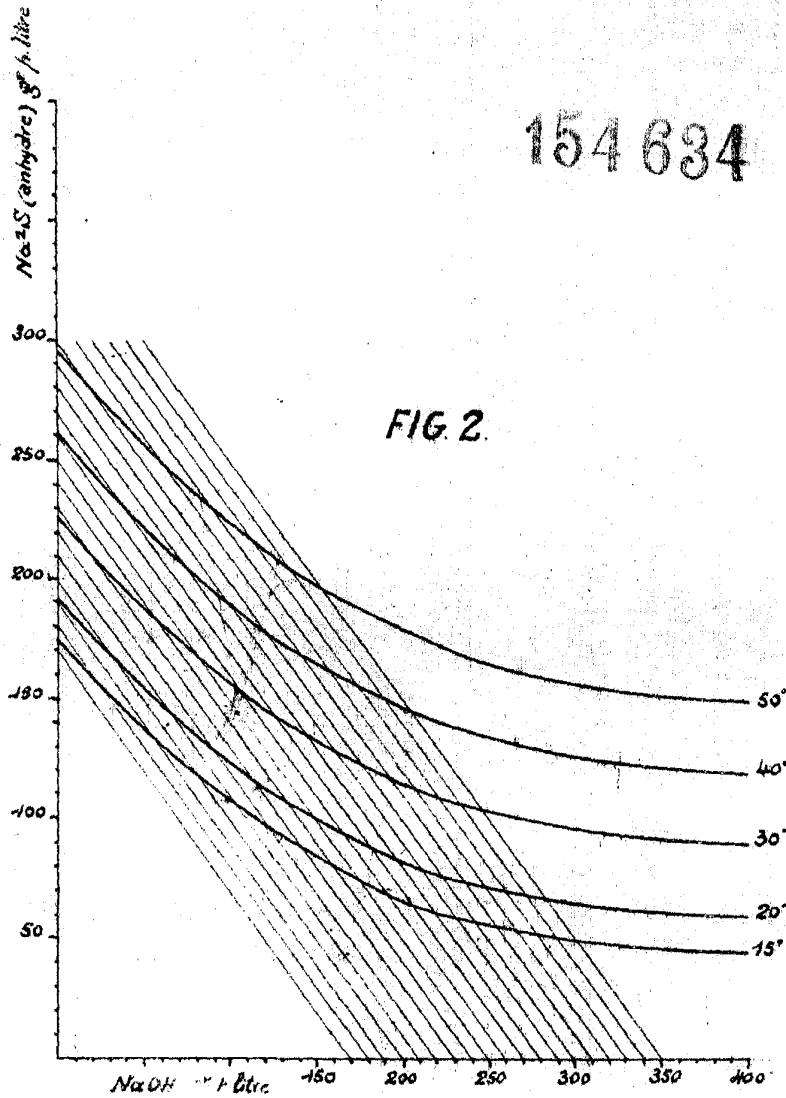
[Handwritten signature]

154634

154.634



154 634



U. S. DEPARTMENT OF COMMERCE BUREAU OF STANDARDS

[Handwritten signature]

154634